

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-88030

(43) 公開日 平成8年(1996)4月2日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 14/00	P			
C 0 8 F 20/34	MMQ	8619-4 J		
C 0 8 L 33/06				
H 0 1 B 1/06	A			

H 0 1 L 31/04

Z

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-273057

(22) 出願日 平成6年(1994)10月12日

(31) 優先権主張番号 特願平6-190061

(32) 優先日 平6(1994)7月19日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002004

昭和電工株式会社

東京都港区芝大門1丁目13番9号

(72) 発明者 武内 正隆

千葉県千葉市緑区大野台1-1-1 昭和電
工株式会社総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 菊地 精一

(54) 【発明の名称】 湿式太陽電池およびその製造方法

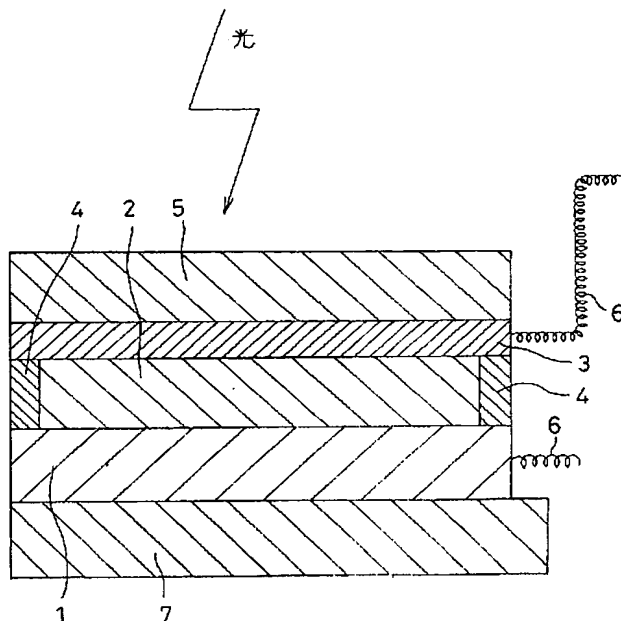
(57) 【要約】

【目的】 高分子固体電解質であって、薄膜化が容易であり、高効率、高電流で作動でき、信頼性にすぐれた湿式太陽電池の提供。

【構成】 一般式 (1)

$\text{CH}_2 \text{C}(\text{R}^1) \text{CO}[\text{OQ}]_z \text{NHCOOR}^2 \dots \dots (1)$

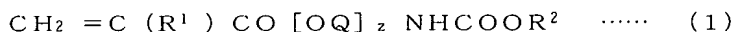
(R^1 ; Hまたはメチル基、 R^2 ; オキシアルキレン基を含む有機鎖、Q ; CH_2 、 $\text{CH}(\text{CH}_3)$ 夫々が0または1~5個の任意の順で結合したアルキレン基、z は0または1~10を示す。) で表される (メタ) アクリロイルカルバミド酸エステルの重合体または共重合体を含む高分子固体電解質である湿式太陽電池。



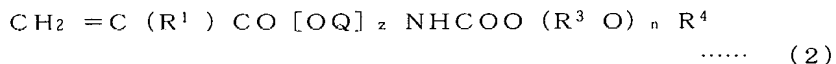
Best Available Copy

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 電極の少なくとも一方が半導体である 2 つの電極の間に酸化還元種を含むイオン伝導性物質を配



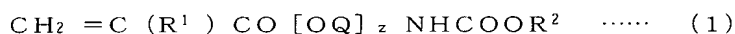
(式中、 R^1 は水素またはメチル基を表し、 R^2 はオキシアルキレン基を少なくとも 1 個以上含む有機鎖を表す。該有機鎖は直鎖状、分岐状、環状構造のいずれからなるものでもよく、炭素、水素および酸素以外の元素が 1 個以上含まれていても良い。Q は $-(\text{CH}_2)_x-$ および $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ からなり、x および y は 0 または 1~5 の整数で任意の順で結合したアルキレン基を表す。但し x と y は同時に 0 になることはない。z は 0 または 1~10 の整数を表す。) で表される (メタ) アクリロイルカルバミド酸エステルもしくは (メ



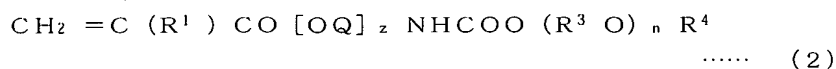
(式中、 R^1 は水素またはメチル基を表し、Q は $-(\text{CH}_2)_x-$ および $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ からなり、x および y が 0 または 1~5 の整数で任意の順で結合したアルキレン基を表す。但し x と y が同時に 0 になることはない。R³ はそれぞれが独立に $-(\text{CH}_2)_2-$ または $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ を表し、R⁴ は炭素数が 1 乃至 10 の範囲のアルキル基、 $-\text{CONH}(\text{Q}'\text{O})_w \text{COCH}=\text{CH}_2$ または $-\text{CONH}(\text{Q}'\text{O})_w \text{CO}$



(式中、 R^1 は水素またはメチル基を表し、Q は $-(\text{CH}_2)_x-$ および $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ からなり、x および y が 0 または 1~5 の整数で任意の順で結合したアルキレン基を表す。但し x と y が同時に 0 になることはない。z は 0 または 1~10 の整数を表す。R³ および R⁶ はそれぞれが独立に $-(\text{CH}_2)_2-$ または $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ を表し、R⁴ は炭素数が 1 乃至 10 の範囲のアルキル基、 $-\text{CONH}(\text{Q}'\text{O})_w \text{COCH}=\text{CH}_2$ または $-\text{CONH}(\text{Q}'\text{O})_w \text{COC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ を表し、R⁵ は炭素数 1 乃至 20 の範囲のアルキレン基、アリレン基、アリーレン基、またはオキシアルキレン基を表し、Q' はそれぞれが独立に $-(\text{CH}_2)_x-$ および $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ からなり、x' および y' は 0 または 1~5 の整数で任意の順で結合したアルキレン基を表す。但し x' と y' は同時に 0 になることはない。n、m、k はそれぞれ 1 以上の数、w、z は 0 または 1~10 の数を表す。) で表される (メタ) アクリロイルカルバミド酸エステル、または一般式 (3)



(式中、 R^1 は水素またはメチル基を表し、 R^2 はオキシアルキレン基を少なくとも 1 個以上含む有機鎖を表す。該有機鎖は直鎖状、分岐状、環状構造のいずれからなるものでもよく、炭素、水素および酸素以外の元素が 1 個以上含まれていても良い。Q は $-(\text{CH}_2)_x-$ および $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ からなり、x および y は 0 または 1~5 の整数で任意の順で結合したアルキレン基を表す。但し x と y は同時に 0 になることはない。z は 0 または 1~10 の整数を表す。) で表される (メ



置した湿式太陽電池において、イオン伝導性物質が一般式 (1)

タ) アクリロイルオキシアルキルカルバミド酸エステルから選ばれた少なくとも一種の化合物から得られる重合体および/または該化合物を共重成分とする共重合体を含む高分子固体電解質であることを特徴とする湿式太陽電池。

【請求項 2】 電極の少なくとも一方が半導体である 2 つの電極の間に酸化還元種を含むイオン伝導性物質を配置した湿式太陽電池において、イオン伝導性物質が一般式 (2)

C(CH₃)=CH₂ を表し、Q' は $-(\text{CH}_2)_{x'}$ および $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ からなり、x' および y' は 0 または 1~5 の整数で任意の順で結合したアルキレン基を表す。但し x' と y' は同時に 0 になることはない。n は 1 以上の数、w、z は 0 または 1~10 の数を表す。) で表される (メタ) アクリロイルカルバミド酸エステルもしくは (メタ) アクリロイルオキシアルキルカルバミド酸エステル、または一般式 (3)

(CH₂)_{x'} および $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ からなり、x' および y' は 0 または 1~5 の整数で任意の順で結合したアルキレン基を表す。但し x' と y' は同時に 0 になることはない。n、m、k はそれぞれ 1 以上の数、w、z は 0 または 1~10 の数を表す。) で表される化合物から選ばれる少なくとも一種の化合物から得られる重合体および/または該化合物を共重成分とする共重合体を含む高分子固体電解質であることを特徴とする湿式太陽電池。

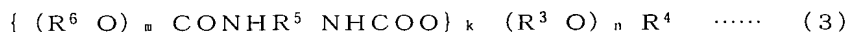
【請求項 3】 高分子固体電解質に可塑剤が添加されている請求項 1 または 2 記載の湿式太陽電池。

【請求項 4】 一般式 (1)

タ) アクリロイルカルバミド酸エステルもしくは (メタ) アクリロイルオキシアルキルカルバミド酸エステルから選ばれる少なくとも一種の化合物を含有する重合性モノマー混合物またはこれに可塑剤が添加された重合性モノマー混合物を、湿式太陽電池の構造体内に入れ、または支持体上に配置し、かかる重合性モノマー混合物を重合することを特徴とする湿式太陽電池の製造方法。

【請求項 5】 一般式 (2)

(式中、 R^1 は水素またはメチル基を表し、 Q は $-(CH_2)_x-$ および $-[CH(CH_3)]_y-$ からなり、 x および y は 0 または 1~5 の整数で任意の順で結合したアルキレン基を表す。但し x と y が同時に 0 になることはない。 R^3 はそれぞれが独立に $-(CH_2)_2-$ または $-CH(CH_3)CH_2-$ を表し、 R^4 は炭素数が 1 乃至 10 の範囲のアルキル基、 $-CONH(Q'O)_wCOCH=CH_2$ または $-CONH(Q'O)_wCOCH_2=C(R^1)CO[OQ]_zNHCOO$



(式中、 R^1 は水素またはメチル基を表し、 Q は $-(CH_2)_x-$ および $-[CH(CH_3)]_y-$ からなり、 x および y は 0 または 1~5 の整数で任意の順で結合したアルキレン基を表す。但し x と y が同時に 0 になることはない。 z は 0 または 1~10 の整数を表す。 R^3 および R^6 はそれぞれが独立に $-(CH_2)_2-$ または $-CH(CH_3)CH_2-$ を表し、 R^4 は炭素数が 1 乃至 10 の範囲のアルキル基、 $-CONH(Q'O)_wCOCH=CH_2$ または $-CONH(Q'O)_wCOC(CH_3)=CH_2$ を表し、 R^5 は炭素数 1 乃至 20 の範囲のアルキレン基、アリレン基、アリーレン基、またはオキシアルキレン基を表し、 Q' は $-(CH_2)_{x'}-$ および $-[CH(CH_3)]_{y'}-$ からなり、 x' および y' は 0 または 1~5 の整数で任意の順で結合したアルキレン基を表す。但し x' と y' は同時に 0 になることはない。 n 、 m 、 k はそれぞれ 1 以上の数、 w 、 z は 0 または 1~10 の数を表す。) で表される化合物から選ばれる少なくとも一種の化合物を含有する重合性モノマー混合物、またはこれに可塑剤が添加された重合性モノマー混合物を、湿式太陽電池構成用構造体内に入れ、または支持体上に配置し、かかる重合性モノマー混合物を重合する工程を有することを特徴とする湿式太陽電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はウレタン結合を有するオリゴオキシアルキル側鎖および架橋基が導入された高分子を含んだ高イオン伝導性の高分子固体電解質を電解質層に用いた固体型湿式太陽電池およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】固体電解質はアイオニクス分野でのダウンサイジング、全固体化という流れの中で、従来の電解質溶液にかわる新しいイオン伝導体として、湿式太陽電池の固体化、全固体一次および二次電池および電気二重層コンデンサ等の素子への応用が盛んに試みられている。

【0003】湿式太陽電池は電気化学的光電池ともよばれ、現在用いられている固体太陽電池に比較して、半導体界面／電解質の接合形成の容易さ、多結晶半導体の使

$C(CH_3)=CH_2$ を表し、 Q' は $-(CH_2)_{x'}-$ および $-[CH(CH_3)]_{y'}-$ からなり、 x' および y' は 0 または 1~5 の整数で任意の順で結合したアルキレン基を表す。但し x' と y' は同時に 0 になることはない。 n は 1 以上の数、 w 、 z は 0 または 1~10 の数を表す。) で表される(メタ)アクリロイルカルバミド酸エステルもしくは(メタ)アクリロイルオキシアルキルカルバミド酸エステル、または一般式(3)

用の余地が大きい等の素子作成面での簡易さ、高効率等の理由から最近多くの研究がなされている。例えば、J. Electrochem. Soc., Vol. 134, No. 5, P1064~1070 (1987) では、カドミウムカルコゲナイド／ポリスルフィド水溶液系湿式太陽電池が報告されている。1992年秋日本化学会講演要旨集、1E404にはITO/HBr-Br₂/シリコン湿式太陽電池で量子効率14.9%という高効率のものが得られている。

【0004】現在の電解質溶液を用いた湿式太陽電池では、電極の腐食、部品外部への液漏れあるいは電極物質の溶出などが発生しやすいために長期信頼性に問題がある。それに対して、固体電解質を用いたものはそのような問題がなく、また薄膜化することも容易であり、さらに耐熱性にも優れ、湿式太陽電池作製工程にも有利である。特に、高分子を主成分とした固体電解質を使用したものは、素子の柔軟性が増し、種々の形状に加工できるというメリットがある。例えば、第10回国際電気自動車シンポジウム(1990)では、ポリエチレンオキサ

イド/KI/I₂ またはポリエチレンオキサイド/Na₂S/ポリサルファイドをレドックス電解質層に用いた湿式太陽電池が提案されている。しかしながら、これまで検討されてきたものは、高分子固体電解質のイオン伝導度が低いため、取りだし電流が小さく量子効率が低いという問題を残していた。

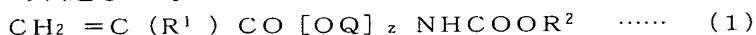
【0005】これらの高分子固体電解質の例として、「ブリティッシュ・ポリマー・ジャーナル(Br. Polym. J.)第319巻、137ページ、1975年」には、ポリエチレンオキサイドと無機アルカリ金属塩の複合物がイオン伝導性を示すことが記載されているが、その室温におけるイオン伝導性は10⁻⁷ S/cmと低い。

【0006】最近、オリゴオキシエチレンを側鎖に導入した櫛型高分子が、イオン伝導性を担っているオキシエチレン鎖の熱運動性を高め、イオン伝導性が改良されることが多数報告されている。例えば、「ジャーナル・オブ・フィジカル・ケミストリ(J. Phys. Chem.)、第89巻、987ページ、1984年」にはポリメタクリル酸の側鎖にオリゴオキシエチレンを付加したものにアルカリ金属塩を複合化した例が記載されてい

る。更に、「ジャーナル・オブ・アメリカン・ソサイエティ (J. Am. Chem. Soc.)」、第 106 巻、6854 ページ、1984 年」には、オリゴオキシエチレン側鎖を有するポリホスファゼンにアルカリ金属塩を複合化した例が記載されている。

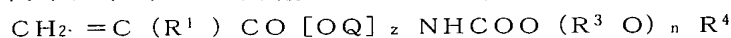
【0007】上記に例を示したこれらの高分子固体電解質のイオン伝導度は、櫛型高分子系でようやく室温における値で $10^{-4} \sim 10^{-5} \text{ S/cm}$ まで改善されたものの、電解液に比較するとなお二桁以上低いレベルである。また 0°C 以下の低温になると、更に極端にイオン伝導度が低下する。

【0008】また、これらの高分子固体電解質に可塑剤等を加えて、比較的イオン伝導度を高くすることは可能であるが、流動性を付与することとなるため、完全な固体としては取り扱えず膜強度や成膜性に劣り、素子に用いた場合短絡し易いという問題もある。



(式中、 R^1 は水素またはメチル基を表し、 R^2 はオキシアルキレン基を少なくとも 1 個以上含む有機鎖を表す。該有機鎖は直鎖状、分岐状、環状構造のいずれからなるものでもよく、炭素、水素および酸素以外の元素が 1 個以上含まれていても良い。Q は $-(\text{CH}_2)_x-$ および $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ からなり、x および y が 0 または 1~5 の整数で任意の順で結合したアルキレン基を表す。但し x と y が同時に 0 になることはない。z は 0 または 1~10 を表す。)

【0012】で表されるアクリロイルカルバミド酸エステル、アクリロイルオキシアルキルカルバミド酸エス



$\dots\dots (2)$

【0014】(式中、 R^1 は水素またはメチル基を表し、Q は $-(\text{CH}_2)_x-$ および $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ からなり、x および y が 0 または 1~5 の整数で任意の順で結合したアルキレン基を表す。但し x と y が同時に 0 になることはない。 R^3 はそれぞれが独立に $-(\text{CH}_2)_2-$ または $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ を表し、[本発明において「それぞれが独立に」ということは、 $(\text{R}^3 \text{O})_n$ の n 個の R^3 がそれぞれ独立に $-(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ の基を任意に選べることを意味する。以下 R^6 においても同じ。]

R^4 は炭素数が 1 乃至 10 の範囲のアルキル基、 $-\text{CONH}(\text{Q}'\text{O})_w \text{COCH}=\text{CH}_2$ または $-\text{CONH}(\text{Q}'\text{O})_w \text{COC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ を表し、 Q' は $-(\text{CH}_2)_{x'}-$ および $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ からなり、 x' および y' は 0 または 1~5 の整数で任意の順で結合したアルキレン基を表す。但し x' と y' は同時に 0 になることはない。n は 1 以上の数、w、z は 0 または 1~10 を表す。)



【0016】(式中、 R^1 は水素またはメチル基を表し、Q は $-(\text{CH}_2)_x-$ および $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ からなり、x および y が 0 または 1~5 の整数で任意の順で結合したアルキレン基を表す。但し x と y が同時に 0 になることはない。z は 0 または 1~10 の整数を表す。 R^3 および R^6 はそれぞれが独立に $-(\text{CH}_2)_2-$ または $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ を表し、 R^4 は炭素数が 1 乃至 10 の範囲のアルキル基、 $-\text{CONH}(\text{Q}'\text{O})_w \text{COCH}=\text{CH}_2$ または $-\text{CONH}(\text{Q}'\text{O})_w \text{COC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ を表し、 R^5 は炭素数 1 乃至 20 の範囲のアルキレン基、アリレン基、アリーレン基、またはオキシアルキレン基を表し、 Q' は $-(\text{CH}_2)_{x'}-$ および $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ からなり、 x' および y' は 0 または 1~5 の整数で任意の順で結合したアルキレン基を表す。但し x と y は同時に 0 になることはない。n、m、k はそれぞれ 1 以上の数、

【0009】更に、これら高分子固体電解質を薄膜にして湿式太陽電池に組み込む場合、電極との複合化や接着性確保等の面での加工性に難があり、製造技術上のほかの問題点を発生することとなる。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は膜とした場合も強度が良好で、室温、低温でのイオン伝導度が高く、加工性に優れた高分子固体電解質を使用することにより、薄膜化が容易であり、高効率、高電流で作動でき、サイクル性が良好であり、信頼性にすぐれた湿式太陽電池を開発することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、電極の少なくとも一方が半導体である 2 つの電極の間に酸化還元種を含むイオン伝導性物質を配置した湿式太陽電池において、イオン伝導性物質が一般式 (1)

ル (以下 ACE という。) もしくはメタクリロイルカルバミド酸エステル、メタクリロイルオキシアルキルカルバミド酸エステル (以下 MCE という。) から選ばれた少なくとも一種の化合物から得られる重合体および/または該化合物を共重合成分とする共重合体を含む高分子固体電解質であることを特徴とする湿式太陽電池、および

【0013】電極の少なくとも一方が半導体である 2 つの電極の間に酸化還元種を含むイオン伝導性物質を配置し、湿式太陽電池において、イオン伝導性物質が一般式 (2)

は炭素数が 1 乃至 10 の範囲のアルキル基、 $-\text{CONH}(\text{Q}'\text{O})_w \text{COCH}=\text{CH}_2$ または $-\text{CONH}(\text{Q}'\text{O})_w \text{COC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ を表し、 Q' は $-(\text{CH}_2)_{x'}-$ および $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ からなり、 x' および y' は 0 または 1~5 の整数で任意の順で結合したアルキレン基を表す。但し x' と y' は同時に 0 になることはない。n は 1 以上の数、w、z は 0 または 1~10 を表す。)

【0015】で表される ACE もしくは MCE、または一般式 (3)

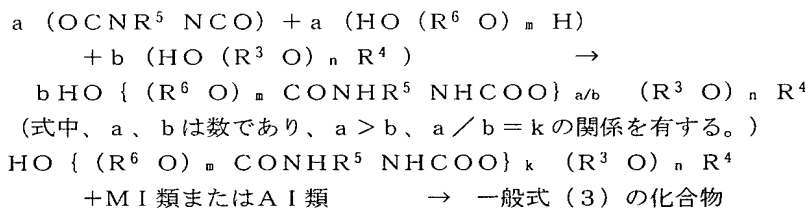
$\text{H}(\text{Q}'\text{O})_w \text{COCH}=\text{CH}_2$ または $-\text{CONH}(\text{Q}'\text{O})_w \text{COC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ を表し、 R^5 は炭素数 1 乃至 20 の範囲のアルキレン基、アリレン基、アリーレン基、またはオキシアルキレン基を表し、 Q' は $-(\text{CH}_2)_{x'}-$ および $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ からなり、 x' および y' は 0 または 1~5 の整数で任意の順で結合したアルキレン基を表す。但し x と y は同時に 0 になることはない。n、m、k はそれぞれ 1 以上の数、

w、zは0または1～10の数を表す。)

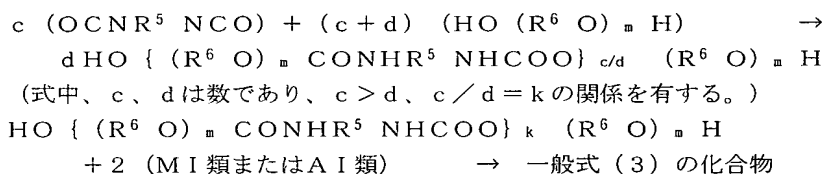
【0017】で表される化合物、から選ばれる少なくとも一種の化合物から得られる重合体および／または該化合物を共重合成分とする共重合体を含む高分子固体電解質であることを特徴とする湿式太陽電池および前記一般式(1)で表されるACEもしくはMCEから選ばれる少なくとも一種の化合物を含有する重合性モノマー混合物またはこれに可塑剤が添加された重合性モノマー混合物を、湿式太陽電池の構造体内に入れ、または支持体上に配置し、かかる重合性モノマー混合物を重合すること

を特徴とする湿式太陽電池の製造方法、および
【0018】前記一般式(2)で表されるACEまたはMCEまたは前記一般式(3)で表される化合物から選ばれる少なくとも一種の化合物を含有する重合性モノマー混合物、またはこれに可塑剤が添加された重合性モノマー混合物を、湿式太陽電池構成用構造体内に入れ、または支持体上に配置し、かかる重合性モノマー混合物を重合する工程を有することを特徴とする湿式太陽電池の製造方法を開発することにより上記の目的を達成した。

【0019】尚、本発明において、オキシアルキルという表現にはオキシアルキレン基を少なくとも1個以上含むオリゴオキシアルキレンおよびポリオキシアルキレンも含まれ、『側鎖』という表現には架橋鎖も含まれ、またオリゴオキシアルキルとは、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ または $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-$ からなる構造単位を少なくとも1個以上含むオキシアルキレン鎖を表す。



一般式(3)で表される化合物の別合成法としては、下記の2つの反応スキームに従っても製造できる。すなわち、2つのイソシアネート基を有する化合物cモルとアルキレングリコール(c+d)モルとの反応でdモルの



【0025】尚、本明細書の記載において、『アルキレングリコール』という表現には、オリゴアルキレングリコールおよびポリアルキレングリコールも含まれる。また、同じく『モノアルキルアルキレングリコール』という表現にはモノアルキルオリゴアルキレングリコールおよびモノアルキルポリアルキレングリコールも含まれる。

【0026】これら一般式(1)で表される化合物の中で、一般式(2)で表される化合物が、得られる重合体

【0020】本発明で用いる前記一般式(1)で表される化合物であるACEおよびMCEの具体例としては、前記一般式(2)で表されるMCE、ACE等で1つないし2つの重合性基を有する化合物、前記一般式(3)で表される化合物のように複数のウレタン基を有しているもの、または、前記一般式(1)のRがクラウンエーテルのような環状のオキシアルキレン基を含む化合物等が挙げられる。

【0021】本発明に用いる高分子固体電解質のモノマーである一般式(1)あるいは一般式(2)で表される化合物のACEまたはMCEの合成法としては、それぞれが対応するメタクリロイルイソシアナート類(以下MI類という。)またはアクリロイルイソシアナート類(以下AI類という。)とオリゴアルキレングリコールとを加熱反応させることにより、容易に得られる。

【0022】更にまた、一般式(3)で表される、複数のウレタン基を有する化合物は、例えば、下記の2つの反応スキームに従って、ヘキサメチレンジイソシアナートやトリレンジイソシアナートのような2つのイソシアナート基を有する化合物aモルとアルキレングリコールaモルおよびモノアルキルアルキレングリコールbモルとの反応によりbモルの生成物を得て、次いでかかる生成物と等モルの上記MI類あるいはAI類を反応させることにより得られる。

【0023】

→ 一般式(3)の化合物
生成物を得て、次いでかかる生成物と2倍モルのMI類またはAI類を反応させる方法もある。

【0024】

→ 一般式(3)の化合物
中の側鎖中にウレタン基とオキシアルキレン基をより多く導入できることから、好ましい。本発明の湿式太陽電池に用いられる高分子固体電解質に含まれるACEおよび／またはMCEの重合体あるいはこれらを成分に含む共重合体(以下(M)ACE重合体という。)は、前記一般式(1)で表されるACEもしくはMCEから選ばれる少なくとも一種の化合物を重合し、あるいは該化合物を共重合成分として重合することにより得られる。重合は、これらモノマーのアクリロイル基もしくはメタク

リロイル基の重合性を利用した一般的な方法を採用することができる。

【0027】すなわち、これらモノマーを、あるいはこれらモノマーと他の重合性化合物、例えば、(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリルアミド、N-ビニルアセトアミド等を混合した後に、アゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキシド等のラジカル重合触媒、 CF_3COOH 等のプロトン酸、 BF_3 、 AlCl_3 等のルイス酸等のカチオン重合触媒、あるいはブチルリチウム、ナトリウムナフタレン、リチウムアルコキシド等のアニオン重合触媒を用いて、ラジカル、カチオンあるいはアニオン重合させることができる。また、かかる重合性モノマー混合物を膜状等の形に成形後、重合させることも可能である。(M)ACE重合体を、本発明のような湿式太陽電池に用いる場合には、特にこのように、重合性モノマー混合物を成膜後に重合することが有利である。

【0028】すなわち、一般式(1)または一般式(2)で表されるACEもしくはMCEまたは一般式(3)で表される化合物から選ばれる少なくとも一種の化合物とイオウ、セレン、ヨウ素、臭素、フェロセン、金属イオン等の酸化還元性物質を混合し、場合によってはアルカリ金属塩、4級アンモニウム塩、4級ホスホニウム塩または遷移金属塩のごとき少なくとも一種の電解質とを混合し、更に場合によっては他の重合性化合物、可塑剤および/または溶媒を添加混合し、これら重合性モノマー混合物を前記触媒の存在下あるいは非存在下に、場合によっては加熱および/または光等の電磁波を照射して重合させる。特に該重合性モノマー混合物を膜状等の形状に成形後に、例えば加熱および/または光等の電磁波を照射して重合させ、膜状重合体とすることにより、湿式太陽電池の組立や加工面での自由度が広がり、応用上の大きなメリットとなる。

【0029】溶媒を用いる場合には、一般式(1)で表される化合物の種類や重合触媒の有無にもよるが、重合を阻害しない溶媒であればいかなる溶媒でも良く、例えば、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、トルエン等を用いることができる。重合させる温度としては、一般式(1)で表される化合物の種類によるが、重合が起こる温度であれば良く、通常は、 0°C から 200°C の範囲で行えばよい。電磁波照射により重合させる場合には、一般式(1)で表される化合物の種類によるが、例えば、ベンジルメチルケタール、ベンゾフェノン等の開始剤を使用して、数mW以上の紫外光またはγ線等を照射して重合させることができる。

【0030】本発明の湿式太陽電池に用いられる(M)ACE重合体は、前記のように、一般式(1)で表されるACEまたはMCEの単独重合体であっても、2種以上のACEまたはMCEの共重合体であっても、あるいは少なくとも一種のACEまたはMCEと他の重合性化

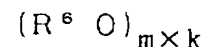
合物との共重合体であってもよい。また、本発明の湿式太陽電池に用いられる高分子固体電解質に含まれる重合体は、かかる(M)ACE重合体と他の重合体との混合物であってもよい。

【0031】例えば、(M)ACE重合体と、ポリエチレンオキシド、ポリアクリロニトリル、ポリブタジエン、ポリ(メタ)アクリル酸エステル類、ポリホスファゼン類、ポリシロキサンあるいはポリシラン等のポリマーとの混合物を、本発明の湿式太陽電池に用いられる高分子固体電解質に用いてもよい。上記の共重合体あるいは重合体混合物の中に含まれる一般式(1)で表されるACEまたはMCE由来の構造単位の量としては、かかる共重合体あるいは重合体混合物の20重量%以上であれば、そのウレタン結合の特性を十分に発揮できる。さらに50重量%以上であることがより好ましい。

【0032】本発明の湿式太陽電池に用いられる高分子固体電解質に含まれる前記(M)ACE重合体の分子量は1000以上100万以下が好ましく、5000以上5万以下が特に好ましい。重合体の分子量がこの範囲を越え高くなると加工後の膜強度等の膜特性が良好となる反面、キャリアーイオン移動に重要な熱運動に制約を生じ、イオン伝導性を低下させたり、溶剤にも溶けにくくなり、加工面で不利になる。逆に、分子量が低過ぎると、成膜性、膜強度等が悪化し、基本的な物理特性が劣ることになる。

【0033】本発明の湿式太陽電池に用いられる高分子固体電解質に含まれる前記(M)ACE重合体を得るために用いられるMCEあるいはACEは、1つまたは2つの重合性基を有しているため、重合により樹型高分子または網目状高分子が得られる。従って、MCEまたはACEの化合物を適当に混合することにより、熱運動性が大きく、膜強度が良好な重合体を得ることができる。重合体の側鎖となるオキシアルキル基中のオキシアルキレン鎖数(すなわち前記一般式(1)における R^2 および $[\text{OQ}]_z$ 中に含まれるオキシアルキレン基の数、あるいは例えば、前記一般式(2)における $(\text{R}^3\text{O})_n$ および $[\text{OQ}]_z$ 中に含まれるオキシアルキレン基の数、あるいは前記一般式(3)における $(\text{R}^3\text{O})_n$ 、

【化1】



および $[\text{OQ}]_z$ 中に含まれるオキシアルキレン基の数)は1~1000の範囲が好ましく、5~50の範囲が特に好ましい。

【0034】本発明の湿式太陽電池に用いられる高分子固体電解質は、可塑剤として有機化合物を添加することによりイオン伝導度が更に向上する。添加する有機化合物としては、前記(M)ACE重合体との相溶性が良好で、誘電率が大きく、沸点が 100°C 以上であり、電気化学的安定範囲が広い化合物が適している。そのような

可塑剤としては、トリエチレングリコールメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル等のオリゴエーテル類、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネート、炭酸ビニレン等のカーボネート類、ベンゾニトリル、トルニトリル等の芳香族ニトリル類、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、N-ビニルピロリドン、スルホラン 66 等の硫黄化合物、リン酸エステル類等が挙げられる。この中でオリゴエーテル類およびカーボネート類が好ましく、カーボネート類が特に好ましい。

【0035】可塑剤の添加量が多いほど高分子固体電解質のイオン伝導度は高くなるが、多過ぎると高分子固体電解質の機械的強度が低下する。好ましい添加量としては、(M) ACE 重合体重量の 5 倍量以下である。また、可塑剤として炭酸ビニレン、N-ビニルピロリドンのような重合性の化合物を、適度に非重合性可塑剤と併用して ACE または MCE 等と共重合することにより、機械的強度を低下させずに、可塑剤の添加量を増加させ、イオン伝導度を改善することもできる。

【0036】本発明の湿式太陽電池に用いられる高分子固体電解質中の前記 (M) ACE 重合体と共に用いる酸化還元性物質としては、半導体電極との組み合わせもあり、特に限定されないが、一般的な例としては、 $n\text{S}^{2-}/\text{S}_n^{2-}$ 、 $n\text{Se}^{2-}/\text{Se}_n^{2-}$ 、 $n\text{Te}^{2-}/\text{Te}_n^{2-}$ 等のカルコゲナイド/ポリカルコゲナイドイオン系、 $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 等が挙げられる。これらの濃度としては、高分子固体電解質との相溶性もあり、特に限定されないが、効率的にはできるだけ高濃度が好ましく、通常は高分子固体電解質 1 リットルに対し、0.1 mol 以上溶解させて用いられる。

【0037】本発明の湿式太陽電池に用いられる高分子固体電解質中にはイオン伝導性を高くするために他の電解質を加えてもよい。複合に用いる電解質の種類は特に限定されるものではなく、高分子固体電解質中での解離定数が高いことが望ましく、アルカリ金属塩、4 級アンモニウム塩、4 級ホスホニウム塩、遷移金属塩あるいはプロトン酸、各種有機酸が挙げられる。

【0038】アルカリ金属塩の種類としては、例えば、 LiCF_3SO_3 、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiI 、 LiBF_4 、 LiSCN 、 LiAsF_6 、 NaCF_3SO_3 、 NaPF_6 、 NaClO_4 、 NaI 、 NaBF_4 、 NaAsF_6 、 KCF_3SO_3 、 KPF_6 、 KI 、 NaOH 、 LiOH 等を挙げることができる。4 級アンモニウム塩、4 級ホスホニウム塩の例としては $(\text{CH}_3)_4\text{NBF}_4$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{NBF}_4$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{NBF}_4$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{NClO}_4$ 、 $(\text{CH}_3)_4\text{PBF}_4$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{NBF}_4$ 等が挙

げられる。

【0039】遷移金属塩としては、 AgClO_4 、 AgI 、 CuSO_4 等が挙げられる。プロトン酸、有機酸としては塩酸、過塩素酸、ホウフッ化水素酸、硫酸、酢酸、パラトルエンスルホン酸、トリフルオロ酢酸等が挙げられる。電解質の混合比は特に限定されないが、イオン伝導度の点では、側鎖のエーテル酸素原子 2 個～100 個に対し、電解質分子 1 個の割合が好ましい。混合に用いる電解質がエーテル酸素原子の 1/2 より大きい比率で存在すると、イオンの移動が大きく阻害され、逆に 1/100 より小さい比率では、イオンの絶対量が不足となってイオン伝導度が小さくなる。

【0040】本発明の湿式太陽電池に用いる半導体電極は無機あるいは有機半導体のいずれでもよい。無機半導体としては、シリコン、ガリウムリン、ガリウムヒ素、インジウムリン、硫化銅インジウム、硫化カドミウム、カドミウムセレンアイド、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化チタン、炭化ケイ素、硫化モリブデン、タングステンセレンアイドおよびこれらの誘導体が挙げられる。

【0041】有機半導体としては、ポルフィリンおよびその誘導体、フタロシアニンおよびその誘導体、導電性高分子等が挙げられる。導電性高分子の例としては、ポリアニリンおよびその誘導体、ポリアセチレンおよびその誘導体、ポリパラフェニレンおよびその誘導体、ポリピロールおよびその誘導体、ポリチエニレンおよびその誘導体、ポリピリジンジイルおよびポリイソチアナフテンおよびポリフリレンおよびポリセレノフェンおよびその誘導体、ポリフェニレンビニレン、ポリチエニレンビニレン、ポリフリレンビニレン、ポリナフテニレンビニレン、ポリセレノフェンビニレン、ポリピリジンジイルビニレン等のポリアリーレンビニレンおよびそれらの誘導体等が挙げられる。

【0042】次に、本発明の湿式太陽電池の製造方法の一例について詳しく説明する。蒸着もしくは塗布法により透明導電性基盤上に成膜した半導体電極を電極として、片方しか半導体電極を使用しない場合には、白金、金、インジウムオキシライド、インジウム/スズオキシライド等の導電性物質をもう一方の電極とし、両極をお互いに接触しないように湿式太陽電池構成用構造体内に入れ、または支持体上に配置する。例えば、電極の端に適当な厚みのスペーサーを介して両極をはり合わせて、前記構造体内に入れ、この間に一般式 (1) で表される ACE または MCE から選ばれる少なくとも一種の重合体または共重合体、少なくとも一種の酸化還元性化合物、少なくとも一種の電解質を混合し、場合によっては、更に他の重合性化合物および/または可塑剤を添加混合して調製した重合性モノマー混合物を注入した後、例えば、加熱および/または電磁波照射により重合する等、前述の (M) ACE 重合体を得る場合の重合方法と同様の方法で重合することにより、あるいは、更に、重合後

必要に応じてエポキシ樹脂等の絶縁性樹脂で封止することにより、電極と電解質が良好に接触した湿式太陽電池が得られる。

【0043】尚、かかる重合性モノマー混合物を調製する場合、混合する各成分の比率は、目的とする湿式太陽電池により適切なものとする。また、本発明の湿式太陽電池の形状は、筒状、箱状、シート状その他いかなる形状でもよい。このようにして製造される本発明の湿式太陽電池の一例として、概略断面図を図1に示す。図中、1は電極、2は高分子固体電解質、3は対極、4はスペーサー、5は太陽光に対し透明な基盤A、6はリード線、7は基盤B、である。尚、5の基盤Aは、インジウム／スズオキシド／ガラス透明電極でもよく、その場合リード線6は対極3からではなく基盤Aに接続することができる。

【0044】

【作用】本発明は、オキシアルキル基を側鎖および架橋基に導入した櫛形架橋高分子において、特に側鎖にウレタン結合を導入することにより、膜強度が良好で、イオン伝導度が高い高分子固体電解質が得られること、この高分子固体電解質を湿式太陽電池に用いることにより、上記問題が改善されることを見出した。

【0045】即ち、本発明の湿式太陽電池に用いられる高分子固体電解質は、その原料である重合性モノマー混合物から容易に成膜、複合できる、ウレタン結合を有するオキシアルキル基を側鎖に導入した櫛形高分子または網目状高分子からなる高イオン伝導性の固体電解質であり、膜強度も良好であり、薄膜加工性にも優れている。本発明の湿式太陽電池は、イオン伝導性物質として前記高分子固体電解質を用いることにより、薄膜化などの加工も容易であり、エネルギー効率がよく、長寿命である。また、本発明の湿式太陽電池の製造方法によれば、種々の形状に容易に製造することができ、特に湿式太陽電池の薄型化が容易であり、高効率で長寿命の信頼性に優れた湿式太陽電池を製造することができ、また製造コスト的に安価とすることが可能である。

【0046】本発明は、固体溶媒として用いる高分子化合物の櫛形架橋高分子の側鎖にウレタン結合を有するオリゴオキシエチル基を側鎖に導入することにより膜強度を高め、かつイオン伝導性を高く維持できたものであり、係る高分子化合物を固体溶媒として用いることにより加工も容易であり、箔膜でも短絡の恐れがなく、取り出し電流が大きく、信頼性の高い全固体型電池が開発された。

【0047】

【実施例】以下に本発明について代表的な例を示し、更に具体的に説明する。尚、これらは説明のための単なる例示であって、本発明はこれらになんら制限されるものではないことは言うまでもない。

【0048】（実施例1）

《2-メタクリロイルオキシエチルカルバミド酸ω-メチルオリゴオキシエチルエステル(MCOA(550))の合成》

〔式(2)において $R^1 = R^4 = CH_3$ 、 $R^3 = (CH_2)_2$ 、 $Q = (CH_2)_2$ 、 $Z = 1$ 〕

2-メタクリロイルオキシエチルイソシアナート(MOI) 0.1mol (15.5g)、平均分子量550のモノメチルオリゴエチレングリコール 0.1mol (55g)を窒素雰囲気中でよく精製したTHF 100mlに溶解した後、0.66gのジブチルチンジラウレート

を添加する。
【0049】その後30℃以下で約3時間反応させることにより、無色の粘稠液体としてMCOA(550)を得た。その 1H -NMR、IR及び元素分析の結果から、MOIとモノメチルオリゴエチレングリコールは1対1で反応し、更にMOIのイソシアナート基が消失し、ウレタン結合が生成していることを確認した。

【0050】《2-アクリロイルオキシエチルカルバミド酸2-アクリロイルオキシエチルカルバモイルオリゴオキシエチルエステル(ACAC(1000))の合成》

〔式(2)において $R^1 = H$ 、 $R^3 = (CH_2)_2$ 、 $R^4 = CONH(CH_2)_2OCOCH=CH_2$ 、 $Q = (CH_2)_2$ 、 $Z = 1$ 〕

2-アクリロイルオキシエチルイソシアナート(AOI) 0.2mol (28.2g)、平均分子量1000のオリゴエチレングリコール 0.1mol (100g)を窒素雰囲気中でよく生成したTHF 100mlに溶解した後、0.66gのジブチルチンジラウレートを添加する。その後、50℃で約3時間反応させることにより無色の粘稠液体としてACAC(1000)を得た。その 1H -NMR、IRおよび元素分析から、AOIとオリゴエチレングリコールは2対1で反応し、更にAOIのイソシアナート基が消失し、ウレタン結合が生成していることを確認した。

【0051】《MCOA(550)/ACAC(1000)共重合系高分子固体電解質の作製と評価》上記で合成したMCOA(550) 2.00gと実施例2で合成したACAC(1000) 0.80g、NaBF₄ 0.2g、NaI 0.2g、I₂ 0.02gをプロピレンカーボネート(PC) 7gに溶解して高分子固体電解質用モノマー混合物を粘稠液体として得た。アルゴン雰囲気下、この混合物をガラス板状に塗布後、100℃で1時間加熱したところ、MCOA(550)/ACAC(1000)共重合体/NaBF₄/NaI/PC複合体が約100μmの透明なフィルムとして得られた。このフィルムの25℃でのイオン電導度をインピーダンス法にて測定したところ、 $3 \times 10^{-3} S/cm$ であった。

【0052】〈Cd(Se, Te)光電極の製造〉ジャーナル オブ エレクトロケミカルソサエティー、19

85年、132巻、1077ページで報告されている方法に従い、 $4 \times 5 \text{ cm}$ のチタン電極上に CdSO_4 、 SeO_2 、 TeO_2 の硫酸水溶液から、電析させることにより約 $1 \mu\text{m}$ の厚さの $\text{Cd}(\text{Se}, \text{Te})$ 光電極を製造した。

【0053】〈湿式太陽電池の製造、評価〉上記で製造した $\text{Cd}(\text{Se}, \text{Te})$ 光電極の端部約 1 mm 四方を $5 \mu\text{m}$ のポリイミドフィルムで被覆し、次に、実施例3で調製した高分子固体電解質用モノマー混合物を塗布した後、市販のインジウム／スズオキシド／ガラス透明電極を重ね、次いで 100°C で1時間加熱することにより図1に示すような高分子固体電解質を用いた湿式太陽電池を製造した。光源として、 500 W のタングステンハロゲンランプを用い、1時間照射した場合の開回路電圧は、 0.4 V であった。また、開回路では $0.1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ で30分以上の電流が流れ、光電池として作動していることが分かった。

【0054】(実施例2)

《メタクリロイルオリゴカルバミド酸エステル(MOC(750))の合成》

[式(3)において $\text{R}^1 = \text{CH}_3$ 、 $\text{R}^3 = (\text{CH}_2)_2$ 、 $\text{R}^4 = \text{CH}_3$ 、 $\text{R}^5 = (\text{CH}_2)_6$ 、 $\text{R}^6 = (\text{CH}_2)_2$ 、 $\text{Q} = (\text{CH}_2)_2$ 、 $n = 3$ 、 $Z = 1$]

ヘキサメチレンジイソシアナート 0.1 mol (16.8 g)、平均分子量 400 のポリエチレングリコール 0.1 mol (40 g)、トリエチレングリコールモノメチルエーテル 0.1 mol (16.4 g)を窒素雰囲気中でよく精製した $\text{THF } 100 \text{ ml}$ に溶解した後、 0.66 g のジブチルチンジラウレートを追加する。その後、 60°C で約1時間反応させることにより、無色の粘稠液体生成物を得た。その $^1\text{H-NMR}$ 、 IR の結果から、ヘキサメチレンジイソシアナートのイソシアナート基が消失し、ウレタン結合が生成していることがわかった。また、このGPCの結果では、得られた生成物のポリエチレングリコール換算の平均分子量は約 750 であった。

【0055】上記方法によって得た化合物 75 g と2-メタクリロイルオキシエチルイソシアナート(MOI) 0.1 mol (15.5 g)を再度窒素雰囲気中でよく精製した $\text{THF } 100 \text{ ml}$ に溶解した後、 0.66 g のジブチルチンジラウレートを追加する。その後、 50°C で約3時間反応させることにより、無色の粘稠液体として生成物を得た。その $^1\text{H-NMR}$ 、 IR および元素分析の結果から、MOIのイソシアナート基が消失しており、ウレタン結合が増加していることがわかった。

【0056】このモノマー 2.69 g を $\text{THF } 10 \text{ cc}$ に溶解させ、 LiCF_3SO_3 0.14 g を加えてよく混合した。次いで、この溶液をアルゴン雰囲気下ガラス板上に塗布後、 100°C で1時間加熱したところ約 $100 \mu\text{m}$ の透明な自立フィルムとして得られた。このフィ

ルムの 25°C でのイオン伝導度をインピーダンス法にて測定したところ $1 \times 10^{-5} \text{ S}/\text{cm}$ であった。

【0057】《ビスアクリロイルオリゴカルバミド酸エステル(BAC(1000))の合成》

[式(3)において $\text{R}^1 = \text{H}$ 、 $\text{R}^3 = (\text{CH}_2)_2$ 、 $\text{R}^4 = \text{CONH}(\text{CH}_2)_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{R}^5 = (\text{CH}_2)_6$ 、 $\text{R}^6 = (\text{CH}_2)_2$ 、 $\text{Q} = (\text{CH}_2)_2$ 、 $Z = 1$]

ヘキサメチレンジイソシアナート 0.1 mol (16.8 g)、平均分子量 400 のポリエチレングリコール 0.2 mol (80 g)を窒素雰囲気中でよく精製した $\text{THF } 100 \text{ ml}$ に溶解した後、 0.66 g のジブチルチンジラウレートを追加する。その後、 60°C で約1時間反応させることにより、白色の固体生成物を得た。その $^1\text{H-NMR}$ 、 IR の結果から、ヘキサメチレンジイソシアナートのイソシアナート基が消失し、ウレタン結合が生成していることがわかった。また、このGPCの結果では、得られた生成物のポリエチレングリコール換算の平均分子量は約 1000 であった。

【0058】この化合物 50 g と2-アクリロイルオキシエチルイソシアナート(AOI) 0.1 mol (14.1 g)を再度窒素雰囲気中でよく精製した $\text{THF } 100 \text{ ml}$ に溶解した後、 0.66 g のジブチルチンジラウレートを追加する。その後、 50°C で約3時間反応させることにより、白色固体として生成物を得た。その $^1\text{H-NMR}$ 、 IR および元素分析の結果から、AOIのイソシアナート基が消失しており、ウレタン結合が増加していることがわかった。

【0059】《MOC(750)/BAC(1000)共重合系高分子固体電解質の作製と評価》上記で合成したMOC(750) 2.69 g 及びBAC(1000) 0.74 g 、 NaBF_4 0.2 g 、 NaIO_3 0.2 g 、 I_2 0.02 g をプロピレンカーボネート(PC) 7 g に溶解して高分子固体電解質用モノマー混合物を粘稠液体として得た。アルゴン雰囲気下、この混合物をガラス板上に塗布後、 100°C で1時間加熱したところ約 $300 \mu\text{m}$ の透明な自立フィルムとして可塑化高分子固体電解質が得られた。このフィルムの 25°C でのイオン伝導度をインピーダンス法にて測定したところ $1 \times 10^{-3} \text{ S}/\text{cm}$ であった。

【0060】〈湿式太陽電池の製造、評価〉実施例1で製造した $\text{Cd}(\text{Se}, \text{Te})$ 光電極の端部約 1 mm 四方を $5 \mu\text{m}$ のポリイミドフィルムで被覆し、次に、上記で調製した高分子固体電解質用モノマー混合物を塗布した後、市販のインジウム／スズオキシド／ガラス透明電極を重ね、次いで 100°C で1時間加熱することにより図1に示すような高分子固体電解質を用いた湿式太陽電池を製造した。光源として、 500 W のタングステンハロゲンランプを用い、1時間照射した場合の開回路電圧は、 0.4 V であった。また、閉回路では 0.1 mA

／ cm^2 で 30 分以上の電流が流れ、光電池として作動していることがわかった。

【0061】（実施例 3）

《メタクリロイルカルバミド酸 ω -メチルオリゴオキシエチルエステル（MCA（550））の合成》

〔式（2）において $\text{R}^1 = \text{CH}_3$ 、 $\text{R}^3 = (\text{CH}_2)_2$ 、 $\text{R}^4 = \text{CH}_3$ 、 $\text{Z} = 0$ 〕

メタクリロイルイソシアナート（MAI）（日本ペイント社製）0.1 mol（11.1 g）、平均分子量 550 のモノメチルオリゴエチレングリコール 0.1 mol（55 g）を窒素雰囲気中でよく精製した THF 100 ml に溶解した後、0.66 g のジブチルチンジラウレートを追加する。

【0062】その後 30℃以下で約 3 時間反応させることにより、無色の粘稠液体として MCA（550）を得た。その $^1\text{H-NMR}$ 、IR および元素分析の結果から、MAI とモノメチルオリゴエチレングリコールは 1 対 1 で反応し、更に MAI のイソシアナート基が消失し、ウレタン結合が生成していることを確認した。

【0063】《メタクリロイルカルバミド酸メタクリロイルカルバモイルオリゴ（オキシエチル／オキシプロピル）エステル（MCM（800））の合成》

〔式（2）において $\text{R}^1 = \text{CH}_3$ 、 $\text{R}^3 = \{\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$ および $-(\text{CH}_2)_2-$ 、 $\text{R}^4 = \text{CONHCOCH}_3 = \text{CH}_2$ 、 $\text{Z} = 0$ 、 $w = 0$ 〕

メタクリロイルイソシアナート（MAI）0.2 mol（22.2 g）、平均分子量 800 のエチレングリコール／プロピレングリコールランダム共重合体 0.1 mol（80 g）を窒素雰囲気中でよく生成した THF 100 ml に溶解した後、0.66 g のジブチルチンジラウレートを添加する。その後、50℃で約 3 時間反応させることにより無色の粘稠液体として MCM（800）を得た。その $^1\text{H-NMR}$ 、IR および元素分析から、MAI とエチレングリコール／プロピレングリコール共重合体は 2 対 1 で反応し、更に MAI のイソシアナート基が消失し、ウレタン結合が生成していることを確認した。

【0064】《MCA（550）／MCM（800）共重合系高分子固体電解質の作製と評価》上記で合成した MCA（550）1.80 g と実施例 2 で合成した MCM（800）0.60 g、 NaBF_4 0.2 g、 NaI 0.2 g、I₂ 0.02 g をプロピレンカーボネート（PC）7 g に溶解して高分子固体電解質用モノマー混

合物を粘稠液体として得た。アルゴン雰囲気下、この混合物をガラス板上に塗布後、100℃で 1 時間加熱したところ、MCA（550）／MCM（800）共重合体／ NaBF_4 ／ NaI ／PC 複合体が約 100 μm の透明なフィルムとして得られた。このフィルムの 25℃でのイオン電導度をインピーダンス法にて測定したところ、 $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。

【0065】〈湿式太陽電池の製造、評価〉実施例 1 で製造した Cd（Se，Te）光電極の端部約 1 mm 四方を 5 μm のポリイミドフィルムで被覆し、次に、上記で調製した高分子固体電解質用モノマー混合物を塗布した後、市販のインジウム／スズオキサイド／ガラス透明電極を重ね、次いで 100℃で 1 時間加熱することにより図 1 に示すような高分子固体電解質を用いた湿式太陽電池を製造した。光源として、500 W のタングステンハロゲンランプを用い、1 時間照射した場合の開回路電圧は、0.4 V であった。また、閉回路では 0.1 mA／ cm^2 で 30 分以上の電流が流れ、光電池として作動していることが分かった。

【0066】

【発明の効果】本発明の湿式太陽電池に用いられる高分子固体電解質は、ウレタン結合により結合したオキシアールキル基を側鎖に有する高分子と少なくとも一種の電解質との複合体から構成されており、膜強度が良好な薄膜として得られ易く、また高イオン伝導性という特徴を有している。

【0067】上記高分子固体電解質を用いた本発明の湿式太陽電池はイオン伝導性物質が固体であるため、電極の腐食や液漏れの危険はなく長期間安定して使用できる。また高分子固体電解質層を塗布法で形成させることで薄型の湿式太陽電池を簡便に製造することができる。

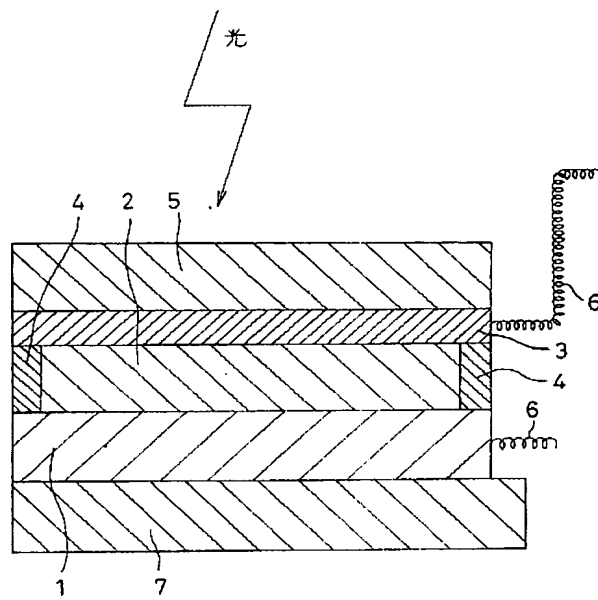
【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明による湿式太陽電池の一例として示す、薄型の固体湿式太陽電池の一実施例の概略断面図である。

【符号の説明】

- 1 電極
- 2 高分子固体電解質
- 3 対極
- 4 スペーサー
- 5 基盤 A
- 6 リード線
- 7 基盤 B

【図 1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

H 0 1 L 31/04

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.